

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-048883

(43)Date of publication of application : 20.02.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/087

G03G 9/08

G03G 9/09

(21)Application number : 08-206202

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 05.08.1996

(72)Inventor : KUSHINO MITSUO  
URASHIMA NOBUAKI  
MATSUMOTO MAKOTO  
MATSUDA TATSUTO

(54) COLORED FINE PARTICLES, THEIR PRODUCTION AND ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain colored fine particles excellent in dispersibility and stability of a charged state through simplified producing processes.

SOLUTION: When a polymerizable monomer compsn. prepd. by dispersing a colorant in at least a polymerizable monomer is suspended in an aq. dispersive medium and polymerized to obtain colored fine particles, the colorant is dispersed in the polymerizable monomer in the presence of a dispersant, the viscosity of the polymerizable monomer compsn. is regulated to  $\leq 300\text{cP}$  and the viscosity of the compsn. after suspension in the aq. dispersive medium is regulated to  $\leq 100\text{cP}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.09.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3188842

[Date of registration]

11.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-48883

(43)公開日 平成10年(1998) 2月20日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/087		G 0 3 G 9/08	3 8 4
	9/08			
	9/09			3 6 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 12 頁)

(21)出願番号	特願平8-206202	(71)出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成8年(1996) 8月5日	(72)発明者	串野 光雄 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72)発明者	浦島 伸晃 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72)発明者	松本 誠 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(74)代理人	弁理士 八田 幹雄 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 着色微粒子およびその製造方法並びに電子写真用トナー

(57)【要約】

【課題】 分散性、帯電安定性の優れた着色微粒子を、簡略化された製造工程をもって得る。

【解決手段】 少なくとも重合性単量体に着色剤を分散してなる重合性単量体組成物を水系分散媒に懸濁し重合して得られる着色微粒子において、重合性単量体への着色剤の分散を分散剤の存在下で行い、その重合性単量体組成物の粘度が300cP以下であり、かつ重合性単量体組成物を水系分散媒に懸濁した際の粘度が、100cP以下であることにより得られることを特徴とする着色微粒子。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 少なくとも重合性単量体に着色剤を分散してなる重合性単量体組成物を水系分散媒に懸濁し重合して得られる着色微粒子において、重合性単量体への着色剤の分散を分散剤の存在下で行い、その重合性単量体組成物の粘度が 300 cP 以下であり、かつ重合性単量体組成物を水系分散媒に懸濁した際の粘度が、100 cP 以下であることにより得られることを特徴とする着色微粒子。

【請求項 2】 少なくとも重合性単量体に着色剤を分散してなる重合性単量体組成物を水系分散媒に懸濁し重合して得られる着色微粒子の製造方法において、重合性単量体への着色剤の分散を分散剤の存在下で行い、その重合性単量体組成物の粘度が 300 cP 以下であり、かつ重合性単量体組成物を水系分散媒に懸濁した際の粘度が、100 cP 以下であることを特徴とする着色微粒子の製造方法。

【請求項 3】 重合性単量体に着色剤を分散する際の分散剤が、ロジン誘導体、芳香族系石油樹脂、ピネン系樹脂、エポキシ系樹脂、クマロン樹脂およびスチレン-アクリル系樹脂からなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂であることを特徴とする請求項 2 に記載の着色微粒子の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 に記載の着色微粒子を含有することを特徴とする電子写真用トナー。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、着色微粒子、これを用いてなる電子写真用トナーおよびその製造方法に関するものであり、特に分散性、帯電安定性の優れた着色微粒子、これを用いてなる電子写真用トナーおよびその製造方法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】 カーボンブラックに代表される各種の顔料を各種樹脂材料に分散配合してなる着色微粒子は、例えば、電子写真用トナーの原材料等として広く用いられている。

【0003】 このような着色微粒子の製造方法としては、顔料成分を樹脂材料に配合し、溶融混練後に粉碎して着色微粒子とする溶融混練法、重合性単量体中に顔料成分を分散配合し水系媒体中で懸濁重合を行なうことにより着色微粒子を製造する懸濁重合法等が知られている。

【0004】 このうち、懸濁重合法は、比較的粒径分布の均一でかつ形状が球形の微粒子が得られるため近年多く用いられるようになってきている。

【0005】 しかしながら、カーボンブラック等の着色剤の多くは、粒子間の凝集力に比べて他の物質、例えば、水、有機溶剤あるいは有機高分子といったものの親和力が弱く、二次凝集を生じやすい。従って、上記し

たような懸濁重合を行なう際、着色剤をいかに均一に分散させるかが問題となる。

【0006】 特開昭 60-254050 号公報には、カーボンブラック、電荷制御剤等の添加剤を加えた場合の懸濁重合の安定性を向上する目的で、フェノール・テルペン共重合体を添加する方法が開示されている。

【0007】 また特開平 7-199536 号公報には、油相に極性官能基を有するモノマーあるいはポリマー、特にスチレンスルホン酸ナトリウム及び p-カルボキシスチレンのモノマー及びポリマーの添加で、着色剤の分散性が向上する方法が開示されている。さらに同公報に開示される実施例においては、極少量のアニオン界面活性剤（ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）とリン酸三カルシウムを懸濁分散安定剤として用いている

**【0008】**

【発明が解決しようとする課題】 重合性単量体組成物中の着色剤の分散安定性が不十分であると、着色剤が凝集し粘度が高くなる。そして、重合性単量体組成物の粘度が高いと従来公知の方法で水系分散媒に懸濁すると重合性単量体組成物の液滴が微細化されにくく 10 μm 以上の粗粒子が多く生成する。懸濁液中の粗大な液滴粒子は安定性が低く、重合途中に粒子同士の合体が生じたり、攪拌羽根及び重合釜への付着の原因となり、安定で収率の良い重合ができないものとなる。

【0009】 このため、上記したような特開平 7-199536 号公報に開示されるような特定の方法または攪拌による懸濁化処理を長時間行なう方法等により重合性単量体組成物液滴を微粒子化し粗大粒子を低減化する必要があった。

【0010】 また重合性単量体組成物中の着色剤の分散安定性が不十分であると、水系分散媒への懸濁時および重合時に着色剤が水相に移行し、着色力の低下、原材料のロス、水相に移行した遊離着色剤による着色微粒子の汚染と排水の汚染等の問題の原因ともなる。特にカーボンブラックの様に親水性基を有する着色剤の場合顕著であった。

【0011】 また難溶性無機塩等の親水性無機微粒子を懸濁分散安定剤に用いると、これらの微粒子が水相中で形成する構造粘性により懸濁液の粘度が上昇しクソトロピー性を示す。この現象は温度の上昇に伴ない増加する傾向がある。これを防止する目的もあって微量の界面活性剤を併用して用いているが、決定的な対策とはなっていない。

【0012】 このため重合時の攪拌を均一化し温度分布のバラツキをなくすためには攪拌力を高める必要がある。しかしながら、攪拌力を高めると懸濁液中の粒子が合体し粗大化する原因となり、ひいては重合安定性を損なうこととなる。

【0013】 さらに上記懸濁分散安定剤を除去するためには、重合後に酸処理等の操作が必要であり、かつ繁

雑な洗浄操作も必要となってくるものである。

【0014】高分子分散安定剤は、前記の難溶性無機塩及び無機微粒子を用いた場合のような懸濁液の粘度上昇は少ないが、重合性単量体組成物中の着色剤の分散安定性が低く水相側に着色剤が移行する傾向のものは懸濁液の粘度が高くなる。

【0015】この傾向は懸濁液中の重合性単量体組成物の含有率つまり濃度を高くするとより顕著となるため、濃度を高くし製造効率をかかめることが困難であった。

【0016】また高分子分散安定剤は、洗浄が困難で着色微粒子表面に残留するため、この着色微粒子をトナーとして用いた場合において流動性の低下及び環境安定性の低下をもたらす一因となっている。

【0017】従って本発明は、改良された特性を有する着色微粒子、これを用いてなる電子写真用トナーおよびその製造方法を提供することを目的とするものである。本発明は、特に分散性、帯電安定性の優れた着色微粒子、これを用いてなる電子写真用トナーおよびその製造方法を提供するものである。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、(1)少なくとも重合性単量体に着色剤を分散してなる重合性単量体組成物を水系分散媒に懸濁し重合して得られる着色微粒子において、重合性単量体への着色剤の分散を分散剤の存在下で行い、その重合性単量体組成物の粘度が300cP以下であり、かつ重合性単量体組成物を水系分散媒に懸濁した際の粘度が、100cP以下であることにより得られることを特徴とする着色微粒子により達成される。

【0019】本発明はまた、(2)重合性単量体に着色剤を分散する際の分散剤が、ロジン誘導体、芳香族系石油樹脂、ピネン系樹脂、エポキシ系樹脂、クマロン樹脂およびスチレン-アクリル系樹脂からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする上記(1)に記載の着色微粒子を示すものである。

【0020】上記諸目的はまた、(3)少なくとも重合性単量体に着色剤を分散してなる重合性単量体組成物を水系分散媒に懸濁し重合して得られる着色微粒子において、重合性単量体への着色剤の分散を分散剤の存在下で行い、その重合性単量体組成物の粘度が300cP以下であり、かつ重合性単量体組成物を水系分散媒に懸濁した際の粘度が、100cP以下であることを特徴とする着色微粒子の製造方法によっても達成される。

【0021】本発明はまた、(4)重合性単量体に着色剤を分散する際の分散剤が、ロジン誘導体、芳香族系石油樹脂、ピネン系樹脂、エポキシ系樹脂、クマロン樹脂およびスチレン-アクリル系樹脂からなる群から選ばれてなる少なくとも1種の樹脂であることを特徴とする上記(3)に記載の着色微粒子の製造方法を示すものである。

【0022】上記諸目的はまた、上記(1)または(2)のいずれかに記載の着色微粒子を含有することを特徴とする電子写真用トナーによっても達成される。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施態様に基づきより詳細に説明する。本発明においては、重合により結着樹脂を形成する重合性単量体中に着色剤を分散してなる重合性単量体組成物を水系分散媒に懸濁し重合することにより着色微粒子を製造するに際し、まず重合性単量体への着色剤の分散を、分散剤の存在下で行なうものである。このように分散剤の存在下に着色剤の分散を行なうと、重合性単量体組成物における着色剤の分散性が向上し、重合性単量体組成物の粘度が低くなるが、その粘度が本発明においては、300cP以下、より好ましくは250cP以下、さらに好ましくは200~1cPであることを特徴とするものである。

【0024】このように重合性単量体組成物の粘度が低いため、その懸濁重合に際し、特別な方法を採用したり、または攪拌による懸濁化処理を高剪断力下で長時間行なわなくとも、当業者が通常用いる懸濁方法にて短時間で所望の粒子径の液滴が得られかつ粗大粒子の発生のもれも極めて少ないものとなる。さらに重合性単量体組成物における着色剤の分散性が良好であるために水相側への着色剤の移行も少ないものである。

【0025】さらにこのような重合性単量体組成物を懸濁した懸濁液の粘度も低くなり、具体的には、100cP以下、より好ましくは80cP以下、さらに好ましくは50~1cPとなるために、重合時にゆるやかな攪拌にて均一混合ができ、また粗大粒子の発生もないので、重合安定性が非常に良好で収率も高いものとなる。

【0026】この結果、得られる着色微粒子中の着色剤の分散が均一でかつ、着色微粒子間での着色剤含有量の均一性も高くなる。さらに水系媒体の着色剤の移行による環境汚染、原料コストの増大といった製造上での問題も解消される。

【0027】さらに上記したように重合性単量体組成物の粘度が低いため、界面活性剤のみを懸濁分散安定剤として用いても安定に重合を完結できるものである。懸濁分散安定剤として界面活性剤のみを用いた場合、従来懸濁分散安定剤として用いられていた、例えばポリビニルアルコールのような高分子系安定剤及び例えばリン酸カルシウムのような難溶性無機塩を用いる場合に比べ、重合性単量体中における着色剤の分散性および分散安定性がより高度なものであることを要求し、この分散性および分散安定性が劣る系において、界面活性剤のみを懸濁分散安定剤として用いると、懸濁重合中の重合性単量体組成物(油相)の液滴の分散安定性が低下し、凝集及び重合容器、攪拌羽根等への付着が発生するという不具合が生じてしまう結果となる。しかしながら、本発明においては、上記したように分散剤の存在下において重合性

単量体への着色剤の分散処理することで、重合性単量体中での着色剤の分散安定性が極めて良好なものとなり、その粘度が低いものとなっているため、懸濁分散安定剤として界面活性剤のみを用いても、このような不具合が発生することがないものである。そして懸濁分散安定剤として界面活性剤のみを用いるものであるゆえ、難溶性無機塩等を用いた場合のように重合反応終了後に、この分散安定剤を酸またはアルカリで溶解し、洗浄を何回も繰返すといった複雑な操作を行なう必要がなくなり、製造工程を簡略化できるものである。

【0028】本発明の着色微粒子の製造方法において用いられる重合性単量体としては、懸濁重合可能なものであれば特に限定されるものではなく、トナーの分野において一般的に用いられている各種のビニル系単量体、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレンスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル等の（メタ）アクリル酸エステル系単量体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン系樹脂、その他、アクリル酸、メタアクリル酸、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、*N*-ビニルピロリドン等を1種または2種以上組合せて用いることができる。これらのうち、スチレン系単量体および／または（メタ）アクリル酸エステル系単量体を主成分とするものが好ましい。さらにスチレン系単量体および（メタ）アクリル酸エステル系単量体を用いてスチレン系（メタ）アクリル酸エステル系共重合体を形成することが、低温定着性、貯蔵安定性等の面から望ましく、さらに得られる結着樹脂を用いてなるトナーの熱特性の点からスチレンを50重量%以上含有するスチレン（メタ）アクリル酸エステル混合物が好ましい。

【0029】このようにして重合性単量体成分を懸濁重合させて着色微粒子を得る際に、該単量体成分中に他の重合体、例えばポリエステル等を存在させてもよく、更に重合度を調整するための連鎖移動剤等公知の添加剤を適宜配合してもよい。また懸濁重合時に、架橋剤を使用してもよい。

【0030】架橋剤としては、例えばジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、これらの誘導体等の芳香族ジ

ビニル化合物、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート等のごときジエチレン性不飽和カルボン酸エステル、*N*,*N*-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルサルファイド、ジビニルスルホン酸の全てのジビニル化合物および3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。更に、ポリブタジエン、ポリイソプレン、不飽和ポリエステル、クロロスルホン化ポリオレフィン等も有効である。

【0031】一方、このような重合性単量体に分散させる着色剤は、当業者に周知の顔料等であり、有機顔料でも、無機顔料でも、あるいはそれらの混合物であっても構わない。

【0032】無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、アルミナ、二酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、各種無機酸化物顔料、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ微粉体、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化ホウ素、炭化タングステン、炭化チタン、酸化セリウムなどの粉末ないし粒子が挙げられる。さらにこのような無機顔料は、チタンカップリング剤、シランカップリング剤もしくは高級脂肪酸金属塩等の公知の疎水化処理剤により処理されたものであったもよい。

【0033】また有機顔料としては、例えばネーブルスイエロー、ナフトールイエローS、ハンザーイエローG、ハンザーイエロー10G、ベンジジンイエローG、ベンジジンイエローGR、キノリンイエローレーキ、パーマネントイエローNCG、タートラジンレーキ等の黄色顔料、キリブデンオレンジ、パーマネントオレンジRK、ベンジジンオレンジG、インダンスレンブリリアントオレンジGK等の橙色顔料、パーマネントレッド4R、リゾールレッド、ピラゾロンレッド4R、ウォッチングレッドカルシウム塩、レーキレッドD、ブリリアントカーミン6B、エオミンレーキ、ローダミンレーキB、ブザリンレーキ、ブリリアントカーミンB等の赤色顔料、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ等の紫色顔料、アルカリブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー部分塩化物、ファストスカイブルー、インダンスレンブルーBC等の青色顔料、ピラカイトグリーンレーキ、ファイナルイエログリーンG等の緑色顔料等が挙げられる。

【0034】また磁性トナーを得ようとする場合においては、例えば、鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性金属の粉体、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の金属化合物の粉体等の磁性粉を添加することも可能である。これらの磁性粉は、着色剤としても作用するので、磁性トナーを得ようとする場合、これら磁性粉は単独でまたは前記顔料と併用して着色剤として使用することができる。

【0035】本発明において、重合性単量体組成物中における着色剤の配合量としては、特に限定されるものではなく、また使用する着色剤の種類等によっても左右されるが、重合性単量体 100 重量部に対し、着色剤 3～20 重量部、好ましくは 5～15 重量部程度とすることが望ましい。すなわち、着色剤が 3 重量部未満では、得られる着色微粒子における着色度が充分なものとならず、一方 20 重量部を越えるものであると、添加量を増加させた効果があまり見られず、また重合性単量体組成物の粘度が急激に上昇するといった問題が生じ、さらには重合性単量体の重合が充分に進行しない虞れがあるためである。

【0036】なお、着色剤として、例えばニグロシン系染料等の染料を上記したような顔料と共に併用することは可能である。

【0037】本発明においては、このような着色剤の前記重合性単量体への分散を、分散剤（以下、「着色剤分散剤」とも称する。）の存在下において行なうが、このような分散剤としては、ロジン誘導体、芳香族系石油樹脂、ピネン系樹脂、エポキシ系樹脂、クマロン樹脂およびスチレン-アクリル系樹脂からなる群より選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂が有用である。なお、本発明においては、着色剤分散剤の存在下で着色剤を分散処理することが重要で、着色剤分散処理後分散剤を添加しても効果はない。

【0038】ロジン誘導体としては、具体的には、例えば、ロジンエステル、水添ロジン、水添ロジンエステル、二塩基酸変性ロジン、重合ロジンなどが、芳香族系石油樹脂としては、例えば、ネオポリマー 8、L-90、100、120、130、140、150、160、170S（日本合成樹脂（株）製）などが、ピネン系樹脂としては、例えば、 $\alpha$ -ピネン樹脂、 $\beta$ -ピネン樹脂などが、エポキシ樹脂としては、例えば、常温（25℃ $\pm$ 2℃）で固体または液状の、ビスフェノール A 型、ハロゲン化ビスフェノール型、レゾルシン型、ビスフェノール F 型、ノボラック型、ポリアルコール型、ポリグリコール型、ポリオレフィン型、脂環型などの各種のものが、さらにクマロン樹脂としては、例えば、エスクロン G-90、N-100、V-120（新日鐵化学（株）製）などのクマロン・インデン共重合物などが、またスチレン-アクリル系樹脂としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-

メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン系単量体、およびアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 *n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸 *n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸 2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸グリシジル等の（メタ）アクリル酸エステル系単量体を主成分として、それぞれ 1 種または 2 種以上組合せて含有し、これに、エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン系樹脂、その他、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド等の共重合可能なその他の重合性単量体を必要に応じて有してなるものなどが例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0039】これらの着色剤分散剤としては、特に、酸価 5～100 KOHmg/g のロジン誘導体、重量平均分子量が 10000 以下で軟化温度が 70℃～170℃の芳香族系石油樹脂、 $\alpha$ -ピネン系樹脂、軟化点温度が 60℃～150℃のエポキシ系樹脂、クマロン樹脂、および軟化点温度 60～150℃で分子量 100000 以下のスチレン-アクリル系樹脂からなる群から選ばれてなる少なくとも 1 種の樹脂であることが望ましい。

【0040】本発明においては、重合性単量体に上記のごとき着色剤分散剤を予め溶解ないし分散させた後、着色剤を重合性単量体に添加するか、あるいは着色剤分散剤を着色剤と同時に添加し、その後適当な攪拌装置等を用いて着色剤の分散処理を行なう。なお、前記着色剤分散剤が重合性単量体に対し溶解性が乏しくかつ常温域で固体状のものである場合には、重合性単量体中に均一分散させるために当該分散剤が溶融し得る温度まで昇温させる必要があり、また重合性単量体に対して溶解性を有する場合であっても溶解を促進するために加温することが可能である。

【0041】このような着色剤分散剤の添加量としては、使用される着色剤の種類および量、並びに使用される分散剤の種類によっても左右されるため一概には規定できないが、例えば、重合性単量体組成物 100 重量部に対し、分散剤 1～50 重量部、より好ましくは 2～30 重量部程度が適当である。すなわち、着色剤分散剤 1 重量部未満では、重合性単量体組成物の粘度が 300cP を越え、その添加による着色剤の分散安定性の向上、および懸濁時および重合過程での水相への着色剤の移行防止効果が十分に期待できず、また 50 重量部を越えるものであると、添加量を増加させてもその効果はさほど向上しなくなり、また着色剤分散剤は比較的低分子のも

のであるため、印字後の耐刷強度等の低下につながる虞れが高くなるためである。

【0042】またこのような分散剤の存在下における重合性単量体中への着色剤の分散処理を行なう装置としては特に限定されるものではないが、例えば、ボールミル、アトライター、サンドミル等のメディア型分散装置、ホモミキサー、ホモジナイザー、バイオミキサー等の剪断型分散装置、超音波分散装置などが好ましく例示できる。

【0043】また重合性単量体組成物中には、必要に応じて、オフセット防止剤、荷電制御剤等を配合することも可能である。必要に応じて重合性単量体組成物中に添加されるオフセット防止剤としては、特に限定されるものではないが、環状法軟化点  $80 \sim 180^{\circ}\text{C}$  の重合体、例えば、重量平均分子量  $1000 \sim 45000$ 、より好ましくは  $2000 \sim 6000$  程度のポリオレフィン、いわゆるポリオレフィンワックスが用いられ得る。例えば、ポリオレフィンワックスとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンなどの単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ペンテン共重合体、エチレン-3-メチル-1-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体などのオレフィン共重合体、あるいは、オレフィンとその他の単量体、例えば、ビニルメチルエーテル、ビニル-n-ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルアセテート、ビニルブチレート等のビニルエステル類、弗化ビニル、弗化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、テトラクロロエチレン等のハロオレフィン類、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、n-ブチルメタアクリレート、ステアリルメタアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタアクリレート、t-ブチルアミノエチルメタアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、アクリロニトリル、N,N-ジメチルアクリルアミド等のアクリル酸誘導体、アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の有機酸類、ジエチルフマレート、 $\beta$ -ピネン等との共重合体など挙げられる。

【0044】さらにオフセット防止剤としては、上記したようなポリオレフィン以外にも、天然あるいは合成のパラフィンワックス類、特に融点  $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$  の高融点パラフィンワックス類、ステアリン酸の亜鉛塩、バリウム塩、鉛塩、コバルト塩、カルシウム塩及びマグネシウム塩及びマグネシウム塩。オレフィン酸の亜鉛塩、マンガン塩、鉄塩、鉛塩、並びにパルチミン酸の亜鉛塩、コバルト塩、マグネシウム塩などといった脂肪酸金属塩、特に炭素数 17 以上的高级脂肪酸塩類、同様にミリシアルアルコールなどの高級アルコール類、ステアリン酸グリセリド、パルミチン酸グリセリド等の多価アルコールエ

ステル類、ミリシルステアレート、ミリシルパルミテート等の脂肪酸エステル類、モンタン酸部分ケン化エステル等の脂肪酸部分ケン化エステル類、ステアリン酸、パルミチン酸、モンタン酸等の高級脂肪酸類、エチレンビスステアロイルアミド等の脂肪酸アミド及びこれらの混合物などが用いられる。

【0045】さらに電荷制御剤としては、例えば、ニグロシン、モノアゾ染料、亜鉛、ヘキサデシルサクシネート、ナフトエ酸のアルキルエステルまたはアルキルアミド、ニトロフミン酸、N,N-テトラメチルジアミンベンゾフェノン、N,N-テトラメチルベンジジン、トリアジン、サリチル酸金属錯体等が挙げられる。なお、このような電荷制御剤は、懸濁重合時に添加するよりも、懸濁重合後に得られた樹脂粒子に対し外部添加する方が望ましい。

【0046】本発明においては、上記したように分散剤の存在下で重合性単量体中に着色剤を分散処理してなる、少なくとも重合性単量体および着色剤を含む粘度  $300 \text{ cP}$  以下の重合性単量体組成物を、次に、水系分散媒に添加・懸濁させて、懸濁液の粘度  $100 \text{ cP}$  以下で、懸濁重合を行なうが、この際水系分散媒に添加される、懸濁粒子の安定化を図るための分散安定剤としては、界面活性剤が有用である。

【0047】懸濁分散安定剤として使用される界面活性剤としては、特に限定されるものではなく、非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤および両性界面活性剤のいずれであってもよく、また複数の種類のものを併用することも可能である。具体的には、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、アリル-アルキル-ポリエーテルスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプロン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウム、3,3'-ジスルホンジフェニル尿素-4,4'-ジアゾビス-アミノ-8-ナフトール-6-スルホン酸ナトリウム、オルト-カルボキシベンゼン-アゾ-ジメチルアニリン、2,2',5,5'-テトラメチルトリフェニルメタン-1,1'-ジアゾビス- $\beta$ -ナフトール-ジスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、アルカリスルホン酸ナトリウム、 $\beta$ -ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、特殊芳香族スルホン酸ホルマリン縮合物のナトリウム塩、特殊カルボン酸型高分子界面活性剤、ポリオキシエチレ

ンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンアルキレート、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、アルキルベンジルジメチルアンモニウムクロライド等を例示できるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

【0048】これら界面活性剤からなる分散安定剤は、得られる着色微粒子の粒子径が所定の大きさ、例えば1～100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは3～20 $\mu\text{m}$ となるように、その組成や使用量を適宜調節して使用すべきものであり、特に限定されるものではないが、上記したような所望の懸濁液の粘度を得るためには、例えば、重合性単量体に対して0.01～5重量%、好ましくは0.05～3重量%とするのが好適である。

【0049】また重合に用いる重合開始剤としては、通常懸濁重合に用いられる油溶性の過酸化物系あるいはアゾ系開始剤が利用できる。一例を挙げると、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化オクタノイル、オルソクロロ過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキシサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、キュメンハイドロパーオキシサイド、シクロヘキサノンパーオキシサイド、 $t$ -ブチルハイドロパーオキシサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシサイド等の過酸化物系開始剤、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 3-ジメチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 3, 3-トリアゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 3, 3-トリメチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-イソプロピルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート等がある。該重合開始剤は、重合性単量体に対して、0.1～20重量%、特に、1～10重量%使用されるのが好ましい。

【0050】懸濁重合は、重合性単量体に着色剤を上記したような着色剤分散剤の存在下に分散処理して調製された重合性単量体組成物を、界面活性剤からなる懸濁分散安定剤を所定量添加してなる水系分散媒に懸濁させ、例えば50～90℃、好ましくは60～80℃の温度において行なわれる。懸濁重合が完了した後、得られた着

色微粒子を水系分散媒中より分離、乾燥した後、必要に応じて分級工程を経て、所望粒径、例えば平均粒子径1～100 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは3～20 $\mu\text{m}$ 程度の着色微粒子を得ることができる。

【0051】そしてこのようにして得られる本発明に係る着色微粒子における着色剤の分散は極めて良好であり、各微粒子間における均一性も高いものとなる。また、前記したような分散剤を使用したことにより、懸濁時および重合時における重合性単量体組成物から水相への着色剤の移行が低く抑えられるため、得られる着色微粒子における着色剤の量は、重合性単量体組成物中における着色剤の配合量(仕込み量)に対して、残存率が、例えば70%以上というように非常に高いものとなる。

【0052】あわせて、重合時における安定性も良好で、着色微粒子の収率が90%以上と良好で、かつ重合釜の汚れもほとんどなく、特別な洗浄操作を必要とせず、連続使用が可能である。これは工業化における非常に有用な方法である。

【0053】本発明に係る電子写真用トナーは、上記のようにして得られた着色微粒子を、そのまま、あるいは、必要に応じて、電荷調整のための電荷制御剤、流動化剤などといった通常の静電荷現像用トナーに常用させる添加剤を適宜外部添加する等といった処理を行なうことで得ることができる。

【0054】流動化剤としては、例えば、コロイダルシリカ、疎水性シリカ、疎水性チタニア、疎水性ジルコニア、タルク等の無機微粒子、その他、ポリスチレンビーズ、(メタ)アクリル樹脂ビーズ等の有機微粒子などが用いられ得る。

【0055】このようにして得られる電子写真用トナーは、平均粒径が、例えば、2～20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは3.5～15 $\mu\text{m}$ 程度のものであり、そして各トナー粒子中には着色剤が十分な含有量をもって均一に分散しており、かつ各トナー粒子間における着色剤含有量が均一であることから、このトナーを用いて画像形成を行なった際に、得られる画像は十分な着色化度ないし黒化度をもっており、またトナー粒子間における帯電量が均一でかつ安定したものとなるため、かぶり等のない安定した画像を得ることができるものとなるものである。

【0056】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお以下において、特にことわりのない限り「部」は重量部、「%」は重量%を意味するものである。

【0057】また、粘度、粒子径、10 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の重量%、着色微粒子の収率は、以下の方法により測定した。

【0058】・粘度の測定

重合性単量体組成物及び懸濁液をB型粘度計(Viscometer Model BM, TOKIMEC I



NC製)で測定した。測定は試料を25℃に保ち、回転数60rpmで測定開始後1分値の値をもって粘度とした。

#### 【0059】・粒子径および10 $\mu$ m以上の粒子の重量%の測定

試料を希釈し、コールターマルチサイダーII(コールター社製)で測定し、それぞれの値を得た。

【0060】・重合により得られた着色微粒子の収率  
重合液を200メッシュで凝集物等を除去した後、固形分を測定し、懸濁分散安定剤量(理論値)を除き、着色微粒子重量を算出し、理論値から収率を算出した。収率は重量%で示した。

#### 【0061】実施例1

スチレン255部、*n*-ブチルアクリレート45部、ジビニルベンゼン0.9部、カーボンブラック(三菱化学(株)製MA-100)30部、分散剤としてのマレイン酸変性ロジン(ルイゾール28-JA(酸化37)、理化ハーキュレス(株)製)30部、ABNR(日本ヒドラジン工業(株)製)3部、およびABNV(日本ヒドラジン工業(株)製)6部を用いて重合性単量体組成物を調製した。

【0062】なお上記重合性単量体組成物の分散剤(マレイン酸変性ロジン)は予めスチレンに溶解した後、2.5mmガラスビーズ130部と共に450mlマヨネーズビンに入れ、ペイントシェーカーで30分間分散混合した。この重合性単量体組成物分散混合液を光学顕微鏡で観察した結果、カーボンブラックが均一に微分散されており、1 $\mu$ m以上の粗粒子のない事を確認した。また、この重合性単量体組成物の粘度は125cPであった。

【0063】この重合性単量体組成物分散混合液をあらかじめ調整された0.2%ハイテノールNO8(ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム、第一工業製薬(株)製)水溶液480部に投入し、ホモミキサー(特殊機化工(株)製)を用い10000rpmで15秒間攪拌し、懸濁液を得た。この懸濁液を光学顕微鏡で観察した結果、個々の粒子が一様に黒く着色されており、着色されていない透明な粒子は見あたらなかった。

【0064】この懸濁液における重合性単量体組成物濃度は42.5%であるが、その懸濁液の粘度は75cPであった。また10 $\mu$ m以上の粒子の重量%は1.2%であった。

【0065】この懸濁液を窒素雰囲気下で、重合粒子が沈降しない程度に全体を均一攪拌しながら昇温し、70℃で8時間重合を行った。重合に用いたガラス製セパブルフラスコ及び攪拌羽根等への付着もなくまた、凝集等もなく非常に安定に重合を完結した。この重合液中の粒子の体積平均粒子径は5.3 $\mu$ m、10 $\mu$ m以上の粒子の重量%は1.1%であった。また着色微粒子の収率

は98%であった。

【0066】次いで常温まで冷却し、固液分離、洗浄を繰り返し行った後、60℃の熱風乾燥機で24時間乾燥し、本発明の着色微粒子(1)を得た。固液分離した濾液はカーボンブラックによる着色は認められなかった。

【0067】この着色微粒子(1)を電子写真用トナー(1)として用い、これに疎水性シリカ(アエロジルR-972、日本アエロジル(株)製)を0.3%添加し充分混合した後、スチレンアクリル樹脂コートフェライトキャリアを用いトナー濃度4%になる様に調整し、混合して二成分現像剤を作成した。この現像剤をレオドライ7610(東芝(株)製)にセットし、複写テストを行った結果充分な黒化度を有したかぶりのない良好な画像が得られた。

【0068】この着色微粒子(1)のカーボンブラックの分散状態をTEM写真で観察した結果、粒子中に均一に微分散している事を確認した。

#### 【0069】実施例2

スチレン850部、*n*-ブチルアクリレート150部、ジビニルベンゼン3部、カーボンブラック(三菱化学(株)製、#44)80部、分散剤としての芳香族系石油樹脂(ネオポリマー100、日本合成樹脂(株)製)40部、ABNR(日本ヒドラジン工業(株)製)20部、およびABNV(日本ヒドラジン工業(株)製)40部を用いて重合性単量体組成物を調製した。

【0070】なお上記重合性単量体組成物の分散剤(芳香族系石油樹脂)は予めスチレンに溶解した後、DYNOMILL KDL(Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik社製)で分散処理した。この重合性単量体組成物分散混合液を光学顕微鏡で観察した結果、カーボンブラックが均一に微分散されており、粗粒子のない事を確認した。また、この重合性単量体組成物の粘度は200cPであった。

【0071】この重合性単量体組成物分散液2500部を、あらかじめ調整された0.25%のノイゲンEA150(ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、第一工業製薬(株)製)水4500部に投入し、エバマイルダー((株)荏原製作所製)15000rpmで1回通過させ懸濁液を得た。

【0072】この懸濁液を光学顕微鏡で観察した結果、個々の粒子が一様に黒く着色されており、着色されていない透明な粒子は見あたらなかった。

【0073】この懸濁液における重合性単量体組成物濃度は26.3%であるが、その懸濁液の粘度は13cPであった。また10 $\mu$ m以上の粒子の重量%は3.0%であった。

【0074】この懸濁液を窒素雰囲気下で、重合粒子が沈降しない程度に全体を均一攪拌しながら昇温し、75℃で6時間重合を行った。実施例1と同様、付着及び凝集がなく安定に重合を完結した。

【0075】この重合液の粒子径をコールターマルチサイダー 11（コールター社製）で測定した結果重量平均粒子径が $6.8\mu\text{m}$ で、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の重量%は2.8%であった。また着色微粒子の収率は95%であった。

【0076】次いで常温まで冷却し、固液分離、洗浄を繰り返し行った後、 $60^{\circ}\text{C}$ の熱風乾燥機で24時間乾燥し本発明の着色微粒子（2）を得た。固液分離した濾液はカーボンブラックによる着色は認められなかった。

【0077】この着色微粒子（2）を電子写真用トナー（2）として用い、これに疎水性シリカ（アエロジル R-972、日本アエロジル（株）製）を0.3%添加し充分混合した後、スチレンアクリル樹脂コートフェライトキャリアを用いトナー濃度4%になる様に調整し、混合して二成分現像剤を作成した。

【0078】この現像剤をレオドライ 7610（東芝（株）製）にセットし、複写テストを行った結果充分な黒化度を有したかぶりのない良好な画像が得られた。

【0079】この着色微粒子（2）のカーボンブラックの分散状態をTEM写真で観察した結果、粒子中に均一に微分散している事を確認した。

#### 【0080】実施例3

実施例2の重合性単量体組成物の分散剤を $\alpha$ -ピネン樹脂（YSレジン A #800、ヤスハラケミカル（株）製） $120\text{g}$ とする以外は実施例2と全く同じ操作で重合性単量体組成物（3）を得た。

【0081】分散処理後の重合性単量体組成物（3）を実施例1と同じ方法で評価した結果、カーボンブラックが均一に微分散されており、粗粒子のない事を確認した。また、この重合性単量体組成物の粘度は $250\text{cP}$ であった。

【0082】この重合性単量体組成物分散液を用い、実施例2と同様にして懸濁液を得た。この懸濁液を光学顕微鏡で観察した結果、個々の粒子が一様に黒く着色されており、着色されていない透明な粒子は見あたらなかった。

【0083】この懸濁液における重合性単量体組成物濃度は27.8%であるが、その懸濁液の粘度は $20\text{cP}$ であった。また $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の重量%は5.0%であった。

【0084】この懸濁液を用い実施例2と同様にして重合を行った。重合安定性も実施例2と同様良好であった。この着色微粒子（3）の重量平均粒子径は $7.3\mu\text{m}$ で、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の重量%は5.2%であった。また着色微粒子の収率は96%であった。

【0085】また、固液分離した濾液はカーボンブラックによる着色は認められなかった。着色微粒子（3）の粒子中のカーボンブラックの分散状態も実施例1と同様の方法で評価した。その結果、粒子中に均一に分散していることを確認した。

【0086】この着色微粒子（3）を電子写真用トナー（3）として用い、これに疎水性シリカ（アエロジル R-972、日本アエロジル（株）製）を0.3%添加し充分混合した後、スチレンアクリル樹脂コートフェライトキャリアを用いトナー濃度4%になる様に調整し、混合して二成分現像剤を作成した。

【0087】この現像剤について、実施例1と同様に画像出しテストを行なった結果、充分な黒化度を有したかぶりのない良好な画像が得られた。

#### 【0088】実施例4

実施例1の重合性単量体組成物における分散剤をクマロン樹脂（エスクロン N-100S、新日鐵化学（株）製）60部とする以外は実施例1と全く同じ操作で重合性単量体組成物（4）を得た。分散処理後の重合性単量体組成物を実施例1と同じ方法で評価した結果、カーボンブラックが均一に微分散されており、粗粒子のない事を確認した。また、この重合性単量体組成物の粘度は $181\text{cP}$ であった。

【0089】この重合性単量体組成物分散液を用い、実施例1と同様にして懸濁液を得た。この懸濁液を光学顕微鏡で観察した結果、個々の粒子が一様に黒く着色されており、着色されていない透明な粒子は見あたらなかった。

【0090】この懸濁液における重合性単量体組成物濃度は44.4%であるが、その懸濁液の粘度は $11\text{cP}$ であった。また $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の重量%は2.3%であった。

【0091】この懸濁液を用い実施例1と同様にして重合を行った。重合安定性も実施例1と同様良好であった。この着色微粒子（4）の重量平均粒子径は $5.9\mu\text{m}$ で、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の重量%は2.5%であった。また着色微粒子の収率は97%であった。

【0092】また、固液分離した濾液はカーボンブラックによる着色は認められなかった。着色微粒子（4）の粒子中のカーボンブラックの分散状態も実施例1と同様の方法で評価した。その結果、粒子中に均一に分散していることを確認した。

【0093】この着色微粒子（4）を電子写真用トナー（4）として用い、これに疎水性シリカ（アエロジル R-972 日本アエロジル（株）製）を0.8%添加し充分混合した後、スチレンアクリル樹脂コートフェライトキャリアを用いトナー濃度4%になる様に調整し、混合して二成分現像剤を作成した。この現像剤をレオドライ 7610（東芝（株）製）にセットし、複写テストを行った結果充分な黒化度を有したかぶりのない良好な画像が得られた。

#### 【0094】実施例5

実施例1の重合性単量体組成物における分散剤をエポキシ樹脂（エピコート 1002、油化シェルエポキシ（株）製、軟化温度（環球法） $78^{\circ}\text{C}$ ）80部、カーボ

ンブラックを20部とする以外は実施例1と全く同じ操作で重合性単量体組成物(5)を得た。分散処理後の重合性単量体組成物を実施例1と同じ方法で評価した結果、カーボンブラックが均一に微分散されており、粗粒子のない事を確認した。また、この重合性単量体組成物の粘度は103cPであった。

【0095】この重合性単量体組成物分散液を用い、実施例1の0.2%ハイテノールN08水溶液480部を950部にする以外は実施例1と同様にして懸濁液を得た。

【0096】この懸濁液を光学顕微鏡で観察した結果、個々の粒子が一様に黒く着色されており、着色されていない透明な粒子は見あたらなかった。

【0097】この懸濁液における重合性単量体組成物濃度は29.5%であるが、その懸濁液の粘度は6.2cPであった。また10 $\mu$ m以上の粒子の重量%は5.0%であった。

【0098】この懸濁液を用い実施例1と同様にして重合を行った。重合安定性も実施例1と同様良好であった。この着色微粒子(5)の重量平均粒子径は6.3 $\mu$ mで、10 $\mu$ m以上の粒子の重量%は5.2%であった。また着色微粒子の収率は98%であった。

【0099】また、固液分離した濾液はカーボンブラックによる着色は認められなかった。着色微粒子(5)の粒子中のカーボンブラックの分散状態も実施例1と同様の方法で評価した。その結果、粒子中に均一に分散していることを確認した。

【0100】この着色微粒子(5)を電子写真用トナー(5)として用い、これに疎水性シリカ(アエロジルR-972、日本アエロジル(株)製)を0.3%添加し充分混合した後、スチレンアクリル樹脂コートフェライトキャリアを用いトナー濃度4%になる様に調整し、混合して二成分現像剤を作成した。この現像剤をレオドライ7610(東芝(株)製)にセットし、複写テストを行った結果充分な黒化度を有したかぶりのない良好な画像が得られた。

#### 【0101】実施例6

実施例5の重合性単量体組成物における分散剤をスチレンアクリル系樹脂(スチレン/グリシジルメタクリレート=95/5(重量比)、 $M_w=15000$ )とする以外は実施例5と全く同じ操作で重合性単量体組成物(6)を得た。

【0102】分散処理後の重合性単量体組成物を実施例1と同じ方法で評価した結果、カーボンブラックが均一に微分散されており、粗粒子のない事を確認した。また、この重合性単量体組成物の粘度は155cPであった。

【0103】この重合性単量体組成物分散液を用い、実施例5と同様にして懸濁液を得た。この懸濁液を光学顕微鏡で観察した結果、個々の粒子が一様に黒く着色され

ており、着色されていない透明な粒子は見あたらなかった。

【0104】この懸濁液における重合性単量体組成物濃度は29.5%であるが、その懸濁液の粘度は15cPであった。また10 $\mu$ m以上の粒子の重量%は3.8%であった。

【0105】この懸濁液を用い実施例5と同様にして重合を行った。重合安定性も実施例1と同様良好であった。この着色微粒子(6)の重量平均粒子径は6.8 $\mu$ mで、10 $\mu$ m以上の粒子の重量%は3.5%であった。また着色微粒子の収率は96%であった。

【0106】また、固液分離した濾液はカーボンブラックによる着色は認められなかった。着色微粒子(6)の粒子中のカーボンブラックの分散状態も実施例1と同様の方法で評価した。その結果、粒子中に均一に分散していることを確認した。

【0107】この着色微粒子(6)を電子写真用トナー(6)として用い、これに疎水性シリカ(アエロジルR-972、日本アエロジル(株)製)を0.3%添加し充分混合した後、スチレンアクリル樹脂コートフェライトキャリアを用いトナー濃度4%になる様に調整し、混合して二成分現像剤を作成した。この現像剤をレオドライ7610(東芝(株)製)にセットし、複写テストを行った結果充分な黒化度を有したかぶりのない良好な画像が得られた。

#### 【0108】比較例1

実施例1の重合性単量体組成物の分散剤を添加しない以外は、実施例1と同じ組成及び操作で、比較用重合性単量体組成物(1)を得た。

【0109】そして分散処理後の重合性単量体組成物を実施例1と同様に評価した。

【0110】重合性単量体組成物の分散混合液中のカーボンブラックの分散状態を光学顕微鏡で観察した結果、カーボンブラックの分散は悪く、1 $\mu$ m以上の粗粒子を含み且つ、分散安定性がないためすぐに2次凝集をすぐに起こした。また、この重合性単量体組成物の粘度は420cPであった。

【0111】この重合性単量体組成物分散液を用い、実施例1と同様にして懸濁液を得た。この懸濁液を光学顕微鏡で観察した結果、個々の粒子が粒子の黒色度合が不均一で、透明な粒子の存在が認められた。

【0112】この懸濁液における重合性単量体組成物濃度は40.8%であるが、その懸濁液の粘度は210cPであり、チクソトロピー性を示すものであった。さらに懸濁液の安定性が劣り、コールターマルチサイダーIIでの測定は不可能であった。

【0113】この懸濁液を用い実施例1と同様にして重合を行った。この懸濁液の重合安定性は不十分で、重合に用いたガラス製セパラブルフラスコ及び攪拌羽根等への付着がかなり認められた。

【0114】重合して得られた比較用着色微粒子（１）の重量平均粒子径は $7.5\mu\text{m}$ で、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の重量％は１５％であった。また得られた比較用着色微粒子（１）の収率は５６％であった。

【0115】この比較用着色微粒子（１）の粒子中のカーボンブラックの分散をTEM写真で観察した結果、カーボンブラックは粒子表面近傍に集まり粒子中心部にはほとんど存在しない状態であった。

【0116】固液分離した濾液は黒く着色されており、カーボンブラックの水相側への移行が認められた。

【0117】この比較着色微粒子（１）を比較用トナー（１）として実施例１と同様の方法で現像剤を作成し、複写テストを行った結果、トナー飛散が認められ、画像上にかぶりが認められ、黒化度の低い画像しか得られなかった。

#### 【0118】比較例２

実施例１の重合性単量体組成物における分散剤をフェノール・テルペン共重合体（YSポリスターS145、ヤスハラケミカル（株）製）とする以外は、実施例１と同様の方法で比較用重合性単量体組成物（２）を得た。

【0119】そして分散処理後の重合性単量体組成物を実施例１と同様に評価した。

【0120】重合性単量体組成物の分散混合液中のカーボンブラックの分散状態を光学顕微鏡で観察した結果、カーボンブラックは微分散されており、粗粒子は含まないが、分散安定性が低く２次凝集の生じ易い分散であった。また、この重合性単量体組成物の粘度は $350\text{cP}$ であった。

【0121】この重合性単量体組成物分散液を用い、実施例１の０．２％ハイテノールNO8水溶液を３％リン酸三カルシウムと０．０４％のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む水833部にする以外は実施例１と同様に懸濁液を得た。この懸濁液を光学顕微鏡で観察した結果、個々の粒子が粒子の黒色度合が不均一であるが、透明な粒子の存在は認められなかった。

【0122】この懸濁液における重合性単量体組成物濃度は３０％であるが、その懸濁液の粘度は $120\text{cP}$ であり、チクソトロピー性を示すものであった。 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の重量％は１８．５％であった。

【0123】この懸濁液を用い実施例１と同様に重合を行った。この懸濁液の重合安定性は比較的良好であった。また重合して得られた比較用着色微粒子（２）の重量平均粒子径は $8.8\mu\text{m}$ で、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の重量％は１５．８％であった。また得られた比較用着色微粒子（２）の収率は８１％であった。この比較用着色微粒子（２）の粒子中のカーボンブラックの分散をTEM写真で観察した結果、不均一な分散で粒子内で凝集した様な分散状態であった。

【0124】固液分離した濾液は黒く着色されており、カーボンブラックの水相側への移行が認められた。

【0125】この比較着色微粒子（２）を比較用トナー（２）として実施例１と同様の方法で現像剤を作成し、複写テストを行った結果、トナー飛散が認められ、画像上にかぶりが認められ、黒化度の低い画像しか得られなかった。

#### 【0126】比較例３

実施例１の重合性単量体組成物の分散剤をｐーカルボキシシステレン９部とする以外は、実施例１と同じ組成及び操作で比較用重合性単量体組成物（３）を得た。

【0127】そして分散処理後の重合性単量体組成物を実施例１と同様に評価した。

【0128】重合性単量体組成物の分散混合液中のカーボンブラックの分散状態を光学顕微鏡で観察した結果、カーボンブラックは微分散されており、粗粒子は含まないが、分散安定性が低く２次凝集の生じ易い分散であった。また、この重合性単量体組成物の粘度は $445\text{cP}$ であった。

【0129】この重合性単量体組成物分散液を用い、比較例２と同様に懸濁液を得た。この懸濁液を光学顕微鏡で観察した結果、個々の粒子が粒子の黒色度合が不均一であるが、透明な粒子の存在は認められなかった。

【0130】この懸濁液における重合性単量体組成物濃度は２８．８％が、その懸濁液の粘度は $117\text{cP}$ であった。 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の重量％は１９．１％であった。

【0131】この懸濁液を用い実施例１と同様に重合を行った。重合して得られた比較用着色微粒子（３）の重量平均粒子径は $8.1\mu\text{m}$ で、 $10\mu\text{m}$ 以上の粒子の重量％は１６．６％であった。また得られた比較用着色微粒子（３）の収率は７３％であった。この比較用着色微粒子（３）の粒子中のカーボンブラックの分散をTEM写真で観察した結果、カーボンブラックが粒子表面近傍に集まった分散状態であった。

【0132】固液分離した濾液は黒く着色されており、カーボンブラックの水相側への移行が認められた。

【0133】この比較用着色微粒子（３）を比較用トナー（３）として実施例１と同様の方法で現像剤を作成し、複写テストを行った結果、黒化度ある画像が得られたが、トナー飛散及びかぶりが認められた。

#### 【0134】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、少なくとも重合性単量体に着色剤を分散してなる重合性単量体組成物を水系分散媒に懸濁し重合して着色微粒子を得るにおいて、重合性単量体への着色剤の分散を分散剤の存在下で行い、その重合性単量体組成物の粘度が $300\text{cP}$ 以下であり、かつ重合性単量体組成物を水系分散媒に懸濁した際の粘度が、 $100\text{cP}$ 以下であることにより得られることを特徴とするものであるから、得られる着色微粒子中の着色剤の分散が均一でかつ、着色微粒子間での着色剤含有量の均一性も高くなる。このため、こ

のような着色微粒子を電子写真用トナーとして用いた場合、得られる画像の着色化度ないし黒化度は充分なものとなり、かつ画像のかぶり等の不具合の発生する虞れもなくなるものである。また、上記したような分散剤の存在下において重合性単量体への着色剤の分散処理を行なった重合性単量体組成物は、水系媒体への懸濁時および重合過程で水相への着色剤の移行が少なく、界面活性剤

のみを懸濁分散安定剤として用いても安定に重合を完結できるものであるため、懸濁分散安定剤として難溶性無機塩などを用いた場合のように、重合終了後にその懸濁分散安定剤の除去に要する複雑な処理工程を設ける必要がなくなり、製造工程を簡略化できるといった利点も有することとなる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 松田 立人  
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社  
日本触媒内